

First Hit

Generate Collection

Print

L4: Entry 50 of 70

File: DWPI

Jan 17, 1991

DERWENT-ACC-NO: 1991-061398

DERWENT-WEEK: 199109

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Information recording medium with good durability - is prepd. by placing recording layer contg. thiazole contg. cyanine dye on plastic substrate

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

FUJI PHOTO FILM CO LTD

FUJF

PRIORITY-DATA: 1989JP-0144970 (June 7, 1989)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC



JP 03009884 A

January 17, 1991

000

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 03009884A

June 7, 1989

1989JP-0144970

INT-CL (IPC): B41M 5/26; G11B 7/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03009884A

BASIC-ABSTRACT:

An information recording medium is prepd. by disposing a recording layer composed of thiazole-contg. cyanine dye having a sulphonate gp. represented by a general formula (I) on which recording layer writing and/or reading can be carried out by laser light, on a plastic substrate. In (I) Z1 and Z2 each represent a gp. of atoms to complete an aromatic ring, R1 and R2 each represent an alkyl gp. having a substituent gp. opt. and at least one of them has a sulphonate gp., G represents O, S or Se, L represents a trivalent connecting gp. formed by connecting 1, 3, 5 or 7 methine gps. opt. having substituent gp. to form conjugated double bonds, L may combine with at least one of R1 and R2 to form a ring, Y+ represents cations to neutralize negative charges, and m represents 0 when one of R1 and R2 has a sulphonate gp. and 1 when R1 and R2 both have sulphonate gps.

ADVANTAGE - The information recording medium has a high S/N ratio and a high reflectance and also has good durability and heat resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: INFORMATION RECORD MEDIUM DURABLE PREPARATION PLACE RECORD LAYER
CONTAIN THIAZOLE CONTAIN CYANINE DYE PLASTIC SUBSTRATE

DERWENT-CLASS: A89 E13 G06 L03 P75 T03 W04

CPI-CODES: A11-C04B2; A12-L03C; E25-B; G06-C06; G06-D07; G06-F05; L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01B; W04-C01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

B634 D013 D019 D022 D023 D029 D040 D049 D120 D622
E520 E600 E699 E810 E850 F012 F013 F014 F015 F710
F799 G010 G019 G034 G036 G038 G100 G211 G552 G562
H541 H542 H581 H602 H608 H641 H642 H7 H720 H722
H725 J521 K0 K4 K431 K499 L7 L721 L941 M1
M113 M119 M126 M129 M132 M134 M139 M210 M211 M212
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M272 M273 M280 M281 M282
M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323
M331 M332 M333 M342 M343 M373 M383 M391 M392 M411
M412 M511 M512 M513 M520 M522 M530 M531 M532 M540
M541 M630 M781 M903 M904 Q344 Q454 R043 W003 W031
W032 W321 W323 W336

Ring Index

02682 02695 02711 02712

Markush Compounds

199109-B9901-U 199109-B9902-U 199109-B9903-U 199109-B9904-U 199109-B9905-U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 2482 2499 2592 2600 2657 2851

Multipunch Codes: 014 04- 331 466 472 516 521 541 597 598 649

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-025998

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1991-047371

⑫ 公開特許公報(A) 平3-32884

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)2月13日

B 41 M 5/26
G 03 C 1/72
G 11 B 7/24B 8910-2H
A 8120-5D
6715-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 光情報記録媒体

⑯ 特 願 平1-169229

⑰ 出 願 平1(1989)6月29日

⑱ 発 明 者 川 月 喜 弘 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
 ⑲ 発 明 者 三 宅 信 行 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
 ⑳ 発 明 者 市 村 英 治 郎 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
 ㉑ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ㉒ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

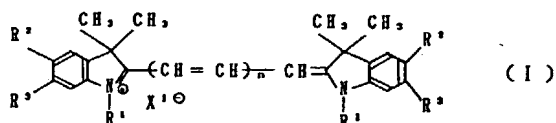
明 細 書

1. 発 明 の 名 称

光情報記録媒体

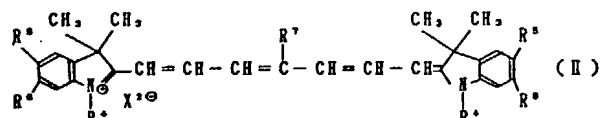
2. 特 許 請 求 の 範 囲

1. 下 記 一 般 式 (I)



[式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基を表し、R²およびR³はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、X¹Oはハロゲン原子、過塩素酸、ベンゼンスルホン酸およびトルエンスルホン酸からなる群から選ばれる陰イオンを表し、メチル鎖のメソ位にある水素原子は塩素原子またはフェニル基によって置換されていてもよく、nは1または2である。]

で示され、吸収波長ピークが300～690nmの範囲にあるシアニン色素と、下記一般式(II)



[式中、R⁷は炭素数1～4のアルキル基を表し、R⁸およびR⁹はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、R¹⁰は水素原子、塩素原子またはフェニル基を表し、X²Oはハロゲン原子、過塩素酸、ベンゼンスルホン酸およびトルエンスルホン酸からなる群から選ばれる陰イオンを表す。]

で示され、吸収波長ピークが690～850nmの範囲にあるシアニン色素とを10対1～100対1の重量比で含む記録膜を基板上に備えることを特徴とする光情報記録媒体。

2. 一般式(II)で示されるシアニン色素の熱分解点が190℃以上であり、かつ一般式(I)で示されるシアニン色素の熱分解点以上の温度であることを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

⑫ 公開特許公報(A) 平3-9884

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 平成3年(1991)1月17日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

A

8120-5D
6715-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全14頁)

④ 発明の名称 情報記録媒体およびその製造方法

② 特 願 平1-144970

② 出 願 平1(1989)6月7日

⑦ 発 明 者 宇 佐 美 由 久 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式
社内
⑦ 発 明 者 稲 垣 由 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式
社内
⑦ 発 明 者 矢 部 雅 夫 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式
社内
⑦ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社
⑦ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

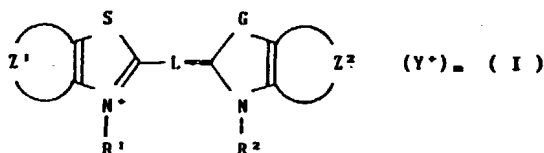
1. 発明の名称

情報記録媒体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. プラスチック基板の上に、下記的一般式

(I) :



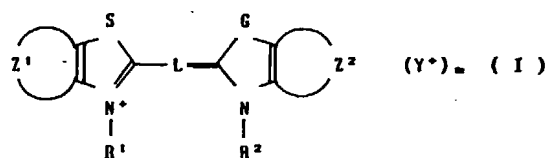
[ただし、Z¹およびZ²はそれぞれ芳香族環を完成するための原子団を表わし、R¹およびR²は置換基を有していても良いアルキル基を表わし且つ少なくとも一方がスルホナト基を有しており、GはO、S、Seもしくは置換基を有していても良いビニレン基を表わし、Lは1、3、5もしくは7個の置換基を有していても良いメチン基が共役二重結合を形成して連結されることにより生じる三価

の連結基を表わし、またLはR¹およびR²の少なくとも一方と連結して環を形成していても良く、Y⁺は陰電荷を中和するための陽イオンを表わし、そして■はR¹およびR²の一方がスルホナト基を有する場合に0、共にスルホナト基を有する場合に1を表わす。]

で表わされるスルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素からなる、レーザーによる書き込みおよび/または読み取りが可能な記録層が設けられたことを特徴とする情報記録媒体。

2. 上記記録層の上に、金属からなる反射層が設けられたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

3. プラスチック基板の上に、下記的一般式(I) :



〔ただし、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ芳香族環を完成するための原子団を表わし、 R^1 および R^2 は置換基を有していても良いアルキル基を表わし且つ少なくとも一方がスルホナト基を有しており、 G は O 、 S 、 Se もしくは置換基を有していても良いビニレン基を表わし、 L は1、3、5もしくは7個の置換基を有していても良いメチン基が共役二重結合を形成して連結されることにより生じる三価の連結基を表わし、また L は R^1 および R^2 の少なくとも一方と連結して環を形成していても良く、 Y^+ は陰電荷を中和するための陽イオンを表わし、そして m は R^1 および R^2 の一方がスルホナト基を有する場合に0、共にスルホナト基を有する場合に1を表わす。〕

で表わされるスルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素を弗素含有化合物系溶剤に溶解した塗布液を塗布し、該塗布層を乾燥して記録層を形成することを特徴とする情報記録媒体の製造方法。

4. 記録層を形成した後、該記録層上に金属か

録層とから構成される。記録層の材料としては、 Bi 、 Sn 、 In 、 Te 等の金属または半金属；およびシアニン系、金属錯体系、キノン系等の色素が知られている。

情報記録媒体への情報の書き込みは、たとえばレーザービームをこの記録媒体に照射することにより行なわれ、記録層の照射部分がその光を吸収して局所的に温度上昇する結果、物理的あるいは化学的な変化を生じてその光学的特性を変えることにより情報が記録される。記録媒体からの情報の読み取りもまた、レーザービームを記録媒体に照射することにより行なわれ、記録層の光学的特性の変化に応じた反射光または透過光を検出することにより情報が再生される。

また、最近では記録層を保護するためのディスク構造として、二枚の円盤状基板のうちの少なくとも一枚の基板上に記録層を設け、この二枚の基板を記録層が内側に位置し、かつ空間を形成するようにリング状内側スペーサとリング状外側スペーサとを介して接合してなるエアースンドイッ

らなる反射層を形成することを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の情報記録媒体の製造方法。
3. 発明の詳細な説明

〔発明の分野〕

本発明は、高エネルギー密度のレーザービームを用いて情報の書き込みおよび／または読み取りが可能な情報記録媒体およびその製造方法に関するものである。

〔発明の技術的背景〕

近年において、レーザー光等の高エネルギー密度のビームを用いる情報記録媒体が開発され、実用化されている。この情報記録媒体は、たとえばビデオ・ディスク、オーディオ・ディスクなどの光ディスク、更には大容量静止画像ファイル、大容量コンピュータ用ディスク・メモリー、あるいは光カード、マイクロ画像記録媒体、超マイクロ画像記録媒体、マイクロファクシミリ、写真植字用原版などに応用されている。

情報記録媒体は基本的に、プラスチック、ガラス等からなる透明基板と、この上に設けられた記

録層が提案されている。このような構造を有する情報記録媒体では、記録層は直接外気に接することがなく、情報の記録、再生は基板を透過するレーザー光で行なわれるために、一般に記録層が物理的または化学的な損傷を受けたり、あるいはその表面に塵埃が付着して情報の記録、再生の障害となることがない。

記録層を形成する材料として色素を用いた情報記録媒体は、金属材料に比べて記録層を塗布法により基板上に簡単に形成することができるという製造上の大きな利点を有している。しかしながら、得られた記録層は、反射率が低い、記録した信号の C/N が低い等の特性上の問題、および色素記録層が光の照射により経時的に劣化し易い、いわゆる耐光性が不十分であるとの欠点を有している。

これらの問題を解消するため、シアニン色素やメロシアニン色素などの色素を用いてブロンズ光沢を有する、あるいは反射率15%以上有する色素記録層を形成し、これにより再生 C/N の優

れた情報記録媒体を得ることができるとした技術が、例えば、特開昭58-36490号、特開昭58-105442号および特開昭58-112790号の各公報に記載されている。あるいは特定のシアニン系色素を用いて上記C/N特性を改良した技術も開示されている。すなわち特開昭58-114989号公報には主にチアゾール系シアニン色素、特開昭59-24692号公報にはインドール環骨格を有するシアニン色素および特開昭59-150795号公報には特定の構造を有するシアニン色素について記載されている。

しかしながら、このような色素記録層を有する情報記録媒体はC/Nについては比較的良好なものもあるが充分ではなく、さらに反射率、耐光性および耐久性については満足できるものではない。

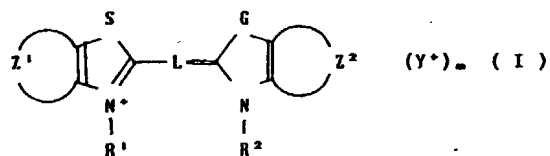
一方、反射率を高くするため、色素記録層の上にさらに反射層を設けることが一般的に行なわれている。これにより、反射率は向上するものの、C/Nおよび耐光性等については充分に改良され

るとは言えない。すなわち、C/Nは反射率だけでなく信号の記録状態が大きく関与しており、また色素記録層の劣化については、基本的には色素が耐光性に十分な性能を有していないことに起因するため、金属層による反射率を高める効果だけではこのような特性を改善することは難しい。耐久性についても、色素そのものの性質に依存するところが大きい。

さらに、上記性能の改良を妨げている問題として次のような点が挙げられる。一般に色素記録層に用いられるシアニン系色素等の色素材料は通常の溶剤に溶解し難いため、塩素化炭化水素系溶剤などの溶解力の高い溶剤を使用する必要がある。しかしながら、これらの塩素化炭化水素系溶剤に対して基板材料であるポリカーボネートなどのプラスチックは耐溶剤性が劣り、色素塗布液を塗布した場合に基板表面が溶解して、基板表面に設けられているトラッキング用グループなどの凹凸が消失したり、基板材料の記録層への混入により記録層の反射率が低下するなどの問題がある。

[発明の要旨]

本発明は、プラスチック基板の上に、下記の一般式(I)：



従って、ポリカーボネートなどのプラスチック基板の上に、色素記録層単独の場合は勿論、その上に反射層を設けた情報記録媒体であっても上記反射率、C/N、耐光性および耐久性が充分に優れたものは得られていない。

[発明の目的]

本発明は、C/Nおよび反射率が高い色素からなる記録層を有する情報記録媒体を提供することを目的とする。

また本発明は、C/Nおよび反射率が顕著に高く且つ耐光性および耐久性に優れた色素からなる記録層およびその上に設けられた反射層からなる情報記録媒体を提供することを目的とする。

さらに本発明は、塗布法により、ポリカーボネートなどのプラスチック基板を溶解することなく基板上に色素記録層を形成することにより記録再生特性および耐光性の優れた情報記録媒体を製造する簡易な製造方法を提供することもその目的とする。

[ただし、Z¹およびZ²はそれぞれ芳香族環を完成するための原子団を表わし、R¹およびR²は置換基を有していても良いアルキル基を表わし且つ少なくとも一方がスルホナト基を有しており、GはO、S、Seもしくは置換基を有していても良いビニレン基を表わし、Lは1、3、5もしくは7個の置換基を有していても良いメチン基が共役二重結合を形成して連結されることにより生じる三価の連結基を表わし、またLはR¹およびR²の少なくとも一方と連結して環を形成していても良く、Y^{*}は陰電荷を中和するための陽イオンを表わし、そ

して \square は R^1 および R^2 の一方がスルホナト基を有する場合に 0、共にスルホナト基を有する場合に 1 を表わす。]

で表わされるスルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素からなる、レーザーによる書込みおよび/または読み取りが可能な記録層が設けられたことを特徴とする情報記録媒体および該記録層の上に、金属からなる反射層が設けられたことを特徴とする情報記録媒体にある。

上記情報記録媒体は、ポリカーボネートからなる基板上に、上記の一般式 (I) で表わされるスルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素を弗素含有化合物系溶剤に溶解した塗布液を塗布し、該塗布層を乾燥して記録層を形成することを特徴とする情報記録媒体の製造方法、または該記録層上に金属からなる反射層を形成することを特徴とする情報記録媒体の製造方法により有利に行うことができる。

上記本発明の情報記録媒体の好ましい態様は下記のとおりである。

1) 上記弗素含有化合物系溶剤が、弗素化アルコール、弗素置換ケトン、弗素置換エステル、弗素置換アミド、弗素置換ベンゼン、弗素化アルカンおよび弗素化エーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする上記情報記録媒体の製造方法。

2) 上記弗素含有化合物系溶剤が、一般式 (V) :



[ただし、A は $F(C_2F_5)_n$ または $H(C_2F_5)_n$ であり、n は 1 乃至 6 の整数である]

で表わされる弗素化アルコールであることを特徴とする上記情報記録媒体の製造方法。

上記本発明の反射層を有する情報記録媒体の製造方法の好ましい態様は下記のとおりである。

1) 上記反射層が、金属を真空蒸着、スパッタリングまたはイオンブレーティングすることにより形成されることを特徴とする上記情報記録媒体の製造方法。

1) 上記一般式 (I) において、 Z^1 および Z^2 により完成される芳香族環は、それぞれ置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、キノリン環、キノキサリン環またはピラジン環であり、そして R^1 および R^2 は、それぞれ置換基を有していても良い炭素原子数 1~16 のアルキル基を表わすことを特徴とする上記情報記録媒体。

2) 上記プラスチック基板の材料がポリカーボネートであることを特徴とする上記情報記録媒体。

上記本発明の反射層を有する情報記録媒体の好ましい態様は下記のとおりである。

1) 上記金属が Au、Co、Ni、Rh、Pt、Cu、Cr、Al、Te、Mo、W、Ag、Ge、Sn および Bi からなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする上記情報記録媒体。

上記本発明の情報記録媒体の製造方法の好ましい態様は下記のとおりである。

[発明の効果]

本発明の情報記録媒体は、上記のようにポリカーボネートなどのプラスチック基板上に、上記一般式で表わされるスルホナト基を有する特定のチアゾール系シアニン色素からなる記録層が設けられたもの、および該記録層上に金属からなる反射層が積層されたものである。

これにより、反射率および C/N が顕著に高く、そして耐光性および耐久性に優れた情報記録媒体を得ることができる。すなわち、上記一般式で表わされるスルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素は、光ディスクの記録層に用いた場合、他のチアゾール系色素に比べて反射率および C/N が高く、かつ耐光性、耐久性においても比較的優れたものである。そして、該記録層上に金属の反射層を設けることにより、反射率が大幅に向上するのみならず C/N、耐光性および耐久性においても顕著に改善されている。

上記本発明のチアゾール系シアニン色素は本発明の弗素含有化合物系溶剤を用いることによって

溶解することができ、且つ得られた塗布液をポリカーボネートなどのプラスチック基板を溶解させることなく塗布することができるので、塗布法という記録層を設ける手段としては簡易で安価な方法を用いて上記諸特性の優れた光ディスクが得ることができる。

また、得られる光ディスクは反射率が顕著に高いので、CDフォーマット信号を記録して市販のCDプレーヤーにて再生が可能であるため、CD-DRAWとしても有用である。

〔発明の詳細な記述〕

本発明の情報記録媒体は、プラスチック基板上に、チアゾール系シアニン色素からなる記録層が設けられた基本構成、あるいは該記録層上に金属からなる反射層が積層された基本構成を有する。

前記したようにチアゾール系シアニン色素は、C/Nおよび耐光性等において比較的良好な特性を有するものであるが、充分なものとは言えなかった。また、光ディスクの基板として一般的なプラスチック、あるいは光ディスク基板に特に好

いて優れかつ耐光性、耐久性においても比較的良好なものであり、光ディスクの記録層用の色素として極めて有用であることが分かった。本発明者等は、さらにこの記録層の特性の向上を図るために研究を重ねたところ、記録層上に金属の反射層を設けることにより、反射率の向上のみならずC/N、耐光性および耐久性においても顕著に改善され、塗布法により記録層を設けるという簡易で安価な方法を用いて上記諸特性の優れた光ディスクが得ることができるとことが明らかとなった。これは、上記スルホナト基を有するチアゾール系色素は、レーザー光の波長領域である赤外線に対する吸収率が比較的小さいため、反射層で反射する反射光量が大きくなるためと考えられる。

このようにして得られる光ディスクは反射率が顕著に高いので、CDフォーマット信号を記録して市販のCDプレーヤーにて再生が可能であるため、CD-DRAWとしても有用である。

上記情報記録媒体は、たとえば以下に述べるような本発明の方法により製造することができる。

適なポリカーボネートにチアゾール系シアニン色素の記録層を設けることは、チアゾール系シアニン色素がプラスチックを溶解しないような一般の有機溶剤には不溶性であるため非常に難しかった。特にポリカーボネートに対してはほとんど不可能であった。

本発明者等の検討によると、ハロゲン化溶剤としては一般的ではない弗素含有化合物系溶剤を用いることによって上記チアゾール系シアニン色素を溶解することができ、且つポリカーボネートなどのプラスチック基板を溶解させることなく塗布することができることが判明した。さらに、チアゾール系シアニン色素の中でも特に溶解性が低い本発明の上記一般式(I)で表わされるスルホナト基を有するチアゾール系色素であってもポリカーボネート基板上に塗布することができることも明らかとなった。さらに鑑くべきことに、上記一般式で表わされるチアゾール環のNにスルホナト基を有するチアゾール系色素は、他のチアゾール系色素に比べて、特にC/Nおよび反射率にお

本発明において使用するプラスチック基板は、従来の情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板の光学的特性、平面性、加工性、取扱性、経時安定性および製造コストなどの点から、本発明の基板材料として、例えばセルキャストポリメチルメタクリレート、射出成形ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルなどを所望により併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中で、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質の防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。但し、本発明のポリカーボネートなどのプラスチック基板に直接色素を塗布できるとの効果は充分に得られ

ない。下塗層の材料としてはたとえば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイナト共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・スルホナト共重合体、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの有機物質を挙げることができる。

下塗層は、たとえば上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005~20 μ mの範囲にあり、好ましくは0.01~10 μ mの範囲であ

る。

また、基板（または下塗層）上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸が形成されていることが好ましい。上記ポリカーボネートなどの樹脂材料を、射出成形あるいは押出成形などにより直接基板にグループが設けられることが好ましい。

またグループ形成の目的で、プレグループ層が設けられてもよい。但し、本発明のポリカーボネートなどのプラスチック基板に直接色素を塗布できるとの効果は充分に得られない。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。

プレグループ層の形成は、まず精密に作られた母型（スタンパー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板ま

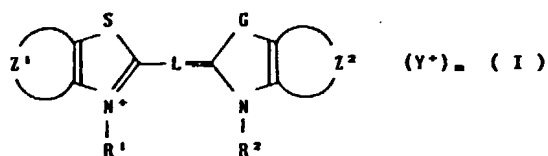
たは母型を介して紫外線の照射により液層を硬化させて基板と液相とを固着させる。次いで、基板を母型から剝離することによりプレグループ層の設けられた基板が得られる。

プレグループ層の層厚は一般に0.05~100 μ mの範囲にあり、好ましくは0.1~50 μ mの範囲である。

基板上には本発明の記録層が設けられる。

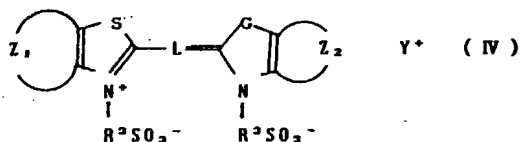
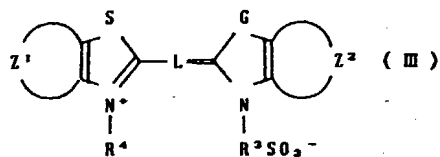
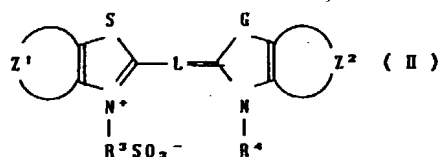
記録層は、実質的にチアゾール系シアニン色素からなる層であるか、あるいは色素とこれを分散含有する結合剤からなる層である。

本発明に使用される色素は、下記の一般式（I）で表わされるスルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素であることが必要である。



ただし、Z¹およびZ²はそれぞれ芳香族環を完成するための原子団を表わし、R¹およびR²はそれぞれ置換基を有していても良いアルキル基を表わし且つ少なくとも一方がスルホナト基を有する置換基を有しており、GはO、S、Seもしくは置換基を有していても良いビニレン基を表わし、Lは1、3、5もしくは7個の置換基を有していても良いメチン基が共役二重結合を形成して連結されることにより生じる三価の連結基を表わし、またLはR¹およびR²の少なくとも一方と連結して環を形成していても良く、Y^{*}は陰電荷を中和するための陽イオンを表わし、そしてnはR¹およびR²の一方がスルホナト基を有する場合に0、共にスルホナト基を有する場合に1を表わす。

上記一般式（I）で表わされるスルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素は、スルホナト基を直接示した下記の一般式（II）~（IV）で表わすことができる。



ただし、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ芳香族環を完成するための原子団を表わし、 R^3 は置換基を有していても良いアルキレン基を表わし、 R^4 は置換基を有していても良いアルキル基を表わし、 G は O 、 S 、 Se もしくは置換基を有していても良いビニレン基を表わし、 L は 1 、 3 、 5 もしくは 7 個

基、アシル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、ウレイド基、カルボキシル基、スルホナト基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、 F 、 Cl 、 Br 、 I を挙げることができる。

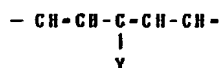
G で表わされる基又は原子の内好ましいものは S および置換基を有していてもよいビニレン基である。

L で表わされる三価の基は置換もしくは無置換のメチン基、または 3 、 5 もしくは 7 個の置換もしくは無置換のメチン基が共役二重結合により連結されて生じる三価の基を表わすが、特に一般式 (a) ~ (j) で表わされるものが好ましい。

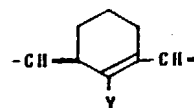
(a)



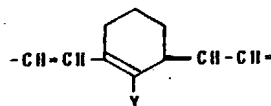
(b)



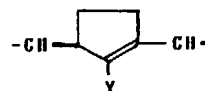
(c)



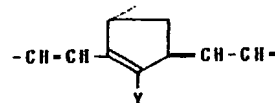
(d)



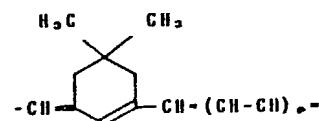
(e)



(f)



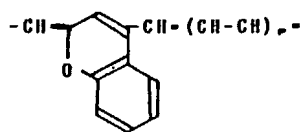
(g)



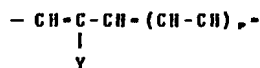
の置換基を有していても良いメチン基が共役二重結合を形成して連結されることにより生じる三価の連結基を表わし、そして Y^+ は陰電荷を中和するための陽イオンを表わす。また、 L は R^1 および R^2 の少なくとも一方と連結して環を形成していても良い。

Z^1 および Z^2 により完成される芳香族環は、好ましくは、それぞれ置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環などのホモ芳香族環、またはピリジン環、キノリン環、キノキサリン環およびピラジン環などのヘテロ芳香族環である。また R^3 は好ましくは置換基を有していても良い炭素原子数 $1 \sim 16$ のアルキレン基を表わし、 R^4 は好ましくは置換基を有していても良い炭素原子数 $1 \sim 16$ のアルキル基を表わし、上記アルキル基およびアルキレン基はそれぞれ直鎖状、環状、分岐状の何れであってもよい。上記置換基としては、ビニル基、エチニル基、フェニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、スルファモイル基、カルバモイル

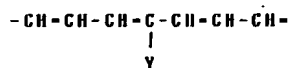
(h)



(i)



(j)



一般式(a)～(j)において、pは0または1を表わし、Yは水素原子または1個の基を表わす。この場合、1個の基としては、メチル基などの低級アルキル基、置換もしくは無置換フェニル基、ベンジル基などのアラルキル基、メトキシ基などの低級アルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、モルフォリノ基、イミダゾリジノ基、エトキシカル

上記一般式(II)～(IV)で表わされるチアゾール系シアニン色素において、特に好ましくは、Z¹およびZ²により完成される芳香族環はベンゼン環であり、R³は置換基を有していても良い炭素原子数1～12のアルキレン基であり、R⁴は置換基を有していても良い炭素原子数1～12のアルキル基である。上記一般式(II)～(IV)のうち特に好ましくは一般式(II)または(III)で表わされるチアゾール系シアニン色素である。

上記一般式で表わされる具体的な化合物の例としては以下の1～16等を挙げることができる。

以下余白

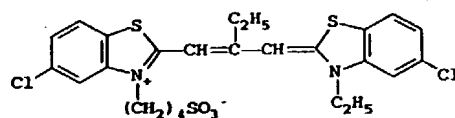
ボニルピペラジノ基などのシ置換アミノ基、アセトキシ基などのアルキルカルボニルオキシ基、メチルチオ基などのアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、F、Cl、Brなどのハロゲン原子などであることが好ましい。

尚、しで表わされる三価の基のうち特に好ましいものはカルボシアニンもしくはジカルボシアニン色素を形成するのに必要な三価の基であって、より具体的には一般式(b)、(c)、(e)、(g)(但しpは0)、(h)(但しpは0)および(i)で表わされるものである。最も好ましいものは一般式(b)で表わされる三価の基である。

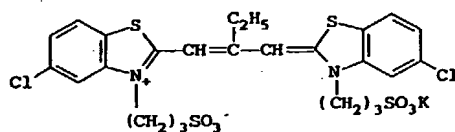
Y*で表わされる陽イオンは、陰イオン部分の電荷を中和するのに必要な数の陽電荷を供給するためのものであって、一価のイオンである。

Y*で表わされる陽イオンの例としては、トリメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオンなどのアンモニウムイオンを挙げることができる。

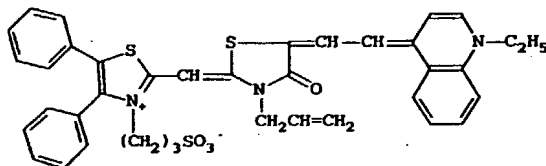
1



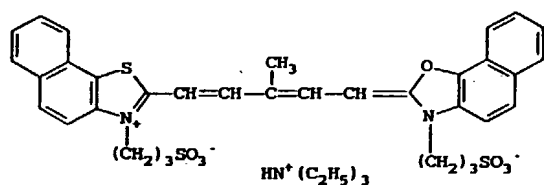
2



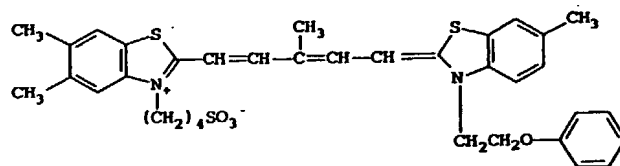
3



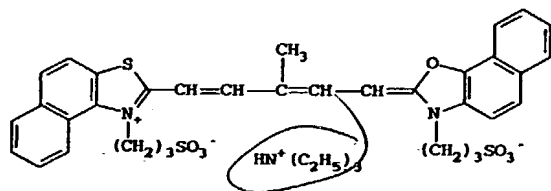
4



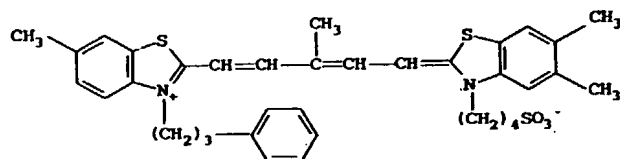
7



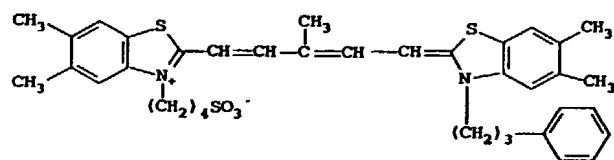
5



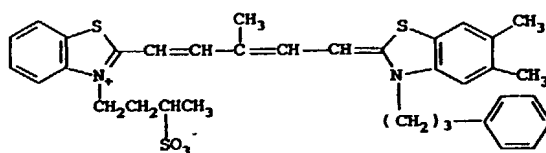
8



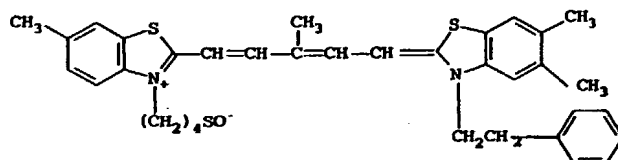
6



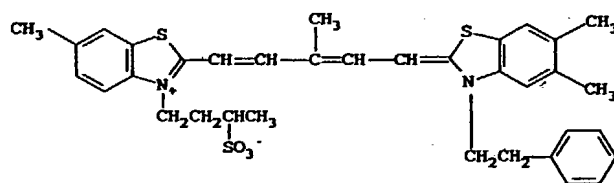
9



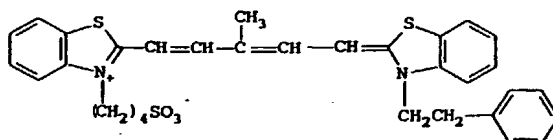
10



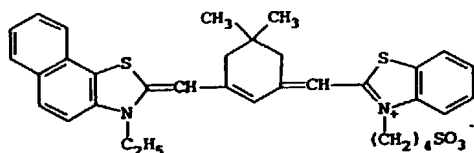
11



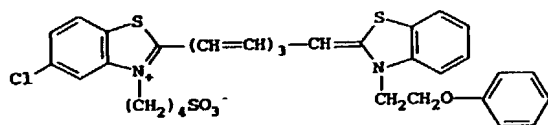
12



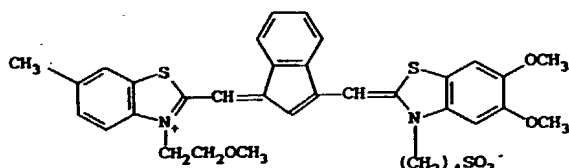
13



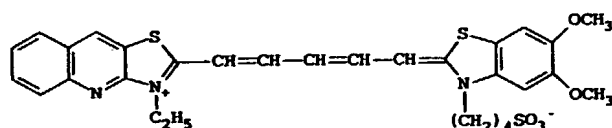
14



15



16



記録層の形成は、上記色素、さらに所望により結合剤を溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行なうことができる。

本発明の色素塗布用組成物の溶剤には、弗素を含有する化合物が用いられることが必要である。本発明に用いられる弗素含有化合物の例としては、弗素化アルコール、弗素置換ケトン、弗素置換エステル、弗素化カルボン酸、弗素置換アミド、弗素置換ベンゼン、弗素化アルカンおよび弗素化エーテルを挙げることができる。これらの弗素含有化合物については、その具体例等が特開昭63-159090号公報に開示されている。

上記の弗素含有化合物の中で、本発明の溶剤として好ましくは下記の弗素化アルコールである。

弗素化アルコールとしてはたとえば、

一般式(V)：



(V)

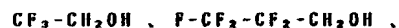
(ただし、AはF(C_nF_{2n}) または H(C_nF_{2n})であり、nは1乃至6の整数であ

上記一般式(I) (すなわち(II)～(IV))で表わされるスルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素は、写真材料の増感色素として既に知られているものである(例、特開昭62-947号公報)。

本発明において上記本発明の特定のチアゾール系シアニン色素と併用して、従来より情報記録媒体の記録材料として知られている任意の色素を用いてもよい。たとえば、本発明以外のシアニン系色素、フタロシアニン系色素、ビリリウム系・チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、Ni、Crなどの金属錯塩系色素、ナフトキノン系・アントラキノン系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、トリアリルメタン系色素、アミニウム系・ジインモニウム系色素およびニトロソ化合物を挙げることができる。

る)

で表わされる化合物を挙げることができ、Aは直鎖であっても分岐していてもどちらでもよい。その具体例としては下記化合物が挙げられる。



本発明において、上記弗素含有化合物は単独で溶剤として用いてもよいが、あるいは他の溶剤を併用することにより混合溶剤として用いてもよい。

そのような溶剤の例としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、メチルエチルケトン、ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどの溶剤を挙げることができる。塗

布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

結合剤を使用する場合に結合剤としては、たとえばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子物質を挙げることができる。

記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤に対する色素の比率は一般に0.01～99%（重量比）の範囲にあり、好ましくは1.0～95%（重量比）の範囲にある。また、溶剤

好ましい。

反射層の材料である光反射性物質はレーザー光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属および半金属を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Mo、W、Co、Ni、Rh、Pt、Cu、Ag、Au、Al、Ge、BiおよびSnである。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せでまたは合金として用いてもよい。

反射層は、たとえば上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。反射層の層厚は一般には100～3000Åの範囲にある。

が弗素含有溶剤と他の溶剤との混合系である場合には、その組合せ、色素および基板の種類によっても異なるが、一般には弗素含有溶剤は溶剤全体の5～95%（重量比）の範囲で使用され、好ましくは30～90%（重量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液の濃度は一般に0.01～10%（重量比）の範囲にあり、好ましくは0.1～5%（重量比）の範囲にある。

記録層は単層でも重層でもよいが、その層厚は一般に0.01～10μmの範囲にあり、好ましくは0.02～1μmの範囲にある。また、記録層は基板の片面のみならず両面に設けられていてもよい。

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。

さらに、本発明の情報記録媒体は、上記記録層の上に、情報の再生時におけるC/Nの向上および反射率の向上の目的で、反射層を設けることが

また、反射層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられてもよい。この保護層は、基板の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられてもよい。

保護層に用いられる材料の例としては、SiO、SiO₂、MgF₂、SnO₂、Si₃N₄等の無機物質；熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。

保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着層を介して記録層（または銀塩層あるいは反射層）上および／または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、その

ままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。

保護層の層厚は一般には0.1～100μmの範囲にある。

本発明において、情報記録媒体は上述した構成からなる単板であってもよいが、あるいは更に上記構成を有する二枚の基板を記録層が内側となるように向い合わせ、接着剤等を用いて接合することにより、貼合せタイプの記録媒体を製造することもできる。あるいはまた、二枚の円盤状基板のうちの少なくとも一方に上記構成を有する基板を用いて、リング状内側スペーサとリング状外側スペーサとを介して接合することにより、エアースンドイッチタイプの記録媒体を製造することもできる。

上記情報記録媒体を用いて情報を記録および再

生する方法は、例えば次のように行なわれる。

まず、情報記録媒体を定線速度(CDフォーマットの場合は1.2～1.4m/秒)または定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザー光などの記録用の光を照射する。一般に、記録光としては750nm～850nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザービームが用いられる。

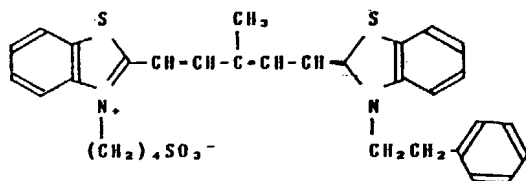
情報の再生は、情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら半導体レーザー光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行なうことができる。

以下余白

以下に、本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

【実施例1】

スルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素(前記構造式12)：



2gを、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール(構造式： $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)100ccに溶解して塗布液を調製した。

トラッキングガイドが設けられた円盤状のポリカーボネート基板(外径：120mm、内径：15mm、厚さ：1.2mm、トラックピッチ：1.6μm、グループの深さ：800Å)上に、塗布液をスピンコート法により回転数500rpmの速度で塗布した後乾燥して層厚が1300Åの記録層を形成した。

このようにして、基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

【実施例2】

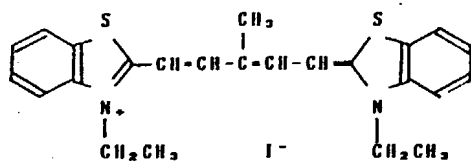
実施例1において、上記記録層上にさらにAuをスパッタリングして層厚1300Åの反射層を形成した以外は実施例1と同様にして、基板、記録層および反射層からなる情報記録媒体を製造した。

【比較例1】

実施例1において、スルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素をスルホナト基をもたない下記の構造のものに変えた以外は実施例1と同様にして、基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

以下余白

チアゾール系シアニン色素：



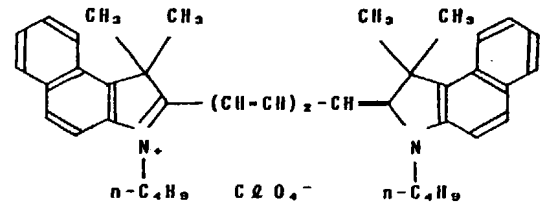
〔比較例 2〕

比較例 1 において、上記記録層上にさらに Au をスパッタリングして層厚 1300 Å の反射層を形成した以外は比較例 1 と同様にして、基板、記録層および反射層からなる情報記録媒体を製造した。

〔比較例 3〕

実施例 2 において、スルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素を高 C/N 且つ高反射率として知られる下記の構造のナフトインドレニン系シアニン色素に変えた以外は実施例 2 と同様にして、基板、記録層および反射層からなる情報記録媒体を製造した。

ナフトインドレニン系シアニン色素



さらに、上記比較例の他に弗素含有化合物以外の一般の溶剤（例えばイソプロパノール、ジクロロエタン）にて実施例 1 で用いたスルホナト基を有するチアゾール系シアニン色素を溶解することを試みたが、溶解可能な溶剤を発見することができなかった。従って、他の溶剤を用いて情報記録媒体を製造することができなかった。

〔情報記録媒体の評価〕

上記で得られた情報記録媒体を、ディスク評価装置（NA：0.5、半導体レーザー：波長 780 nm）およびファンクションジェネレーター（FGE3250、菊水電子工業㈱）を用いて変調周波数 750 kHz およびデューティー 33%

の信号を線速度 1.3 m/秒、記録パワー 7.0 mW にて記録した。

上記のように記録された情報を、記録直後および媒体を耐湿テスト（80℃、80% RH にて 24 時間）後について、再生パワー 0.2 mW で再生した時の、反射率（Rf）を測定した。また上記記録直後の情報を再生した時の C/N を、スペクトルアナライザー（TR4135：アドバンテスト社製）を用いて測定した。さらに、耐光性を評価するために、サンシャインウェザーメーターにて 24 時間のテストを行なった後の反射率（Rf）を測定した。

上記測定結果を第 1 表に示す。

以下余白

第 1 表

	Rf (%)		C/N (dB)	耐光性 Rf (%)
	初期	耐湿後		
実施例 1	32	—	53	—
実施例 2	71	71	52	72
比較例 1	29	—	49	—
比較例 2	62	66	48	65
比較例 3	73	75	50	78

第 1 表より、ポリカーボネート基板上にスルホナト基を有する特定のチアゾール系シアニン色素の記録層を設けた本発明の情報記録媒体は、C/N および反射率が高く、そしてその記録層上に反射層を形成した本発明の情報記録媒体は、C/N および反射率が高いことに加えて、耐久性、耐光性も優れていることが分かる。

特に記録層上に反射層を設けた場合、スルホナ

ト基をもたない従来のチアゾール系シアニン色素を記録層に用いた比較例2の情報記録媒体では、実施例2に比較して反射率およびC/Nが劣っており、また耐光性テスト後および耐湿テスト後反射率が増加していることから記録層の色素が経時的に褪色していることが分かる。さらに比較例3に用いられたナフトインドレニン系色素は、光ディスク用の色素としてはC/N、反射率そして耐光性の何れについても現在のところ特に優れたものであるが、実施例2に比べ初期の反射率は高いが、耐光性テスト後および耐湿テスト後の反射率が増加していることから経時的に記録層の色素が褪色しており、耐光性および耐湿性が実施例2の光ディスクに比べて劣っていることが分かる。さらにC/Nについては本発明の実施例2の方が優れたものである。従って、本発明の情報記録媒体は極めて優れた特性を有していることが分かる。尚、実施例2の反射率は一般の色素を用いた場合に比べると顕著に高く市販のCDプレーヤーで再生可能な反射率である。

また、本発明の弗素系溶剤以外の一般の溶剤では、上記のように本発明の色素を溶解することが不可能であり、さらに溶解力の高い溶剤ではポリカーボネート基板を溶解するため、プレグループの形が変化したり、また色素層を均一に設けることができないことから、他の溶剤を用いて情報記録媒体を製造することができなかった。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社
代理人 弁理士 柳川 泰 男